

DERWENT-ACC-NO: 1979-17097B

DERWENT-WEEK: 197909

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Kerosene quality estimation - by  
adding indicator liq., obtd. by dissolving alcoholic soln.  
of caustic alkali and dye, to kerosene, and changing colour  
of dye

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI ELECTRIC CORP [MITQ]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0075787 (June 25, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 54009989 A		January 25, 1979	N/A
000	N/A		
JP 86000582 B		January 9, 1986	N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): G01N031/22, G01N033/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54009989A

BASIC-ABSTRACT:

The quality of kerosene is estimated by adding an indicator liq. obtd. by dissolving alcohol soln. of caustic alkali and organic dye (titration indicator soluble to kerosene-soluble solvent) in kerosene-soluble solvent, to a kerosene to be examined, and discolouring the organic dye.

The indicator which discolours in the region of neutrality to weak acidity, such as bromocresol green, methyl red, bromocresol purple, etc., is used. The concn. of such indicator is pref. 0.001-0.005 w/v.%. Kerosene-soluble solvent

is ethyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butanol, acetone, THF, etc., which are miscible with kerosene. The method is applicable to kerosene oxidatively deteriorated of 0.01 mg. in acid value.

The quality (the oxidative deterioration) of kerosene is simply estimated from the degree of discolouration of the homogeneous sample kerosene contg. the organic dye, etc. without the operation of sepg. it into two liquid layers of kerosene and aq. layer.

DERWENT-CLASS: E19 H04 J04 S03 S05

CPI-CODES: E10-A01; E10-A16; H05-K; J04-B01A; J04-B01B;

## 公開特許公報

昭54—9989

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 01 N 33/26

識別記号

⑫日本分類  
113 E 4庁内整理番号  
6656—2G

⑬公開 昭和54年(1979)1月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭灯油の品質判定法

⑯特 願 昭52—75787

⑰出 願 昭52(1977)6月25日

⑱発 明 者 狩野勇

尼崎市南清水字中野80番地 三  
菱電機株式会社中央研究所内

同 榎本順三

尼崎市南清水字中野80番地 三

菱電機株式会社中央研究所内

⑲発 明 者 今村孝

尼崎市南清水字中野80番地 三

菱電機株式会社中央研究所内

⑳出 願 人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2  
番3号

㉑代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

灯油の品質判定法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 苛性アルカリのアルコール液と有機色素とを灯油可溶性溶剤に溶解せしめてえられる指示薬液を被検灯油に加えて、有機色素を変色させることを特徴とする灯油の品質判定法。

(2) 有機色素が灯油可溶性溶剤に可溶の滴定用指示薬である特許請求の範囲第(1)項記載の灯油の品質判定法。

(3) 滴定用指示薬が中性から弱酸性領域内において変色する1種または2種からなる指示薬である特許請求の範囲第(2)項記載の灯油の品質判定法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は灯油の新規な品質判定法に関する。さらに詳しくは、苛性アルカリのアルコール液と有機色素とを灯油可溶性溶剤に溶解せしめてえられる指示薬液を被検灯油に加えて、有機色素を変色させることにより、以下に詳述するように一般

家庭などにおいて容易に灯油の品質を判定できるようにした灯油の品質判定法に関する。

昭和48年の石油バニック以後、各家庭などでは冬場石油ストーブなどの石油暖房器に使用する灯油を必要量以上に多量に購入し、しばしば来シーズンに持ち越したり、または多量に購入して貯蔵することが多くなつた。かかる余剰のまたは貯蔵された灯油を白いポリプロピレン容器などに入れて、ベランダなどで夏の間に放置しておいたばあい、これを再び石油ストーブに入れて使用すると悪臭が出たりして燃え方がスムーズでなく、点火、消火の状態も不良となり、さらにストーブの芯に黒いタールがこびりついて芯の上下作動に支障をきたすようになる。とくにタールの付着した芯は取替えないとストーブの使用が不可能となる。このような支障を防ぐには各家庭で貯蔵灯油の良否を判断できれば好都合である。しかし、このような支障の原因は灯油などの油が一般に貯蔵時間の経過と共に酸素と反応して酸化劣化していき、かかる酸化劣化が太陽光線の影響によつてさらに

促進されることによるものと考えられる。すなわち、酸素と熱または太陽光線との作用により油中に過酸化物が生じ、さらにアルデヒド、ケトン、エステル、酸および有機酸金属塩などの高沸点物質を生ずるようになる。酸化劣化した灯油を新しい灯油で希釈して使用しても、使用するにつれてストーブの芯などにタール状物がより多くこびりつくようになり、芯の取替えやストーブの清掃などに手間を要することになり、結局は初めから使わない方が経済的であるといった事態をも生ずる。したがって一般家庭などにおいて、たとえば昨シーズンに使用した灯油を今シーズンも支障なく使用できるか否かを容易に判断しうる灯油の品質判定法があればきわめて好都合である。

従来より灯油の品質の判定には酸価、引火点、比重または分留性状などを測定するなどの方法が用いられているが、これらの試験を行なうには各種器具が必要であり、また操作も煩雑であり、熟練を要する。たとえば酸価によつて判定しようとするばあいには JIS K 2501 の中和価測定方法に準

じた操作が必要であり、これは試薬の準備、割合および操作などに非常な時間と労力を要し、かつ測定者の熟練をも必要とする。また、JIS K 2501 の反応試験方法は被検物と水とを攪拌混合し、被検物の酸性または塩基性物質を水層に溶出せしめ、その水層を分離して中和滴定用指示薬であるメチルオレンジ溶液とフェノールフタレイン溶液を別々に滴下し変色の有無により酸性か、中性かまたはアルカリ性かを判定するものである。このような反応試験では、酸性またはアルカリ性の程度を知ることができないばかりでなく、煩雑で一般家庭などにおいて用いることのできる簡易判定法とはなりえない。

かかる反応試験を発展させたものとして、被検物から水へ酸性または塩基性物質を溶出させて、その水を分離することなく判定する方法も提案されている。これは溶液中の pH の変化によつて変色する有機色素を水単独または親油性でかつ親水性を有する溶剤と水との混合液に溶かした指示薬液の一定量を一定量の被検物に加え、よく攪拌して

指示薬液中の水に被検物中の酸性または塩基性物質を溶出せしめることにより生じた指示薬液の色の変化を、あらかじめ作成しておいた標準色見本と比較することにより被検物の酸性またはアルカリ性の程度を知るものである。この方法の欠点は、被検物中の前記物質を指示薬液中に溶出せしめるために、指示薬液と被検物とを充分によく振盪しなければならない点にある。振盪の度合によつて、被検物中の物質の溶出程度が異なり、判定自体も不正確となりやすい。さらに指示薬液の割合に親油性でかつ親水性の溶剤としてエチルアルコールまたはアセトンなどを用いたばあい、これら溶剤は灯油または軽油などの各種石油製品と任意の割合で混ざり合うために、指示薬液の割合次第では被検物と指示薬液とが2層になつたり1層になつたり、あるいはエマルジョン状態になつたりなどして好ましくない。したがって、この方法では灯油の品質判定法としては不十分である。

そこで本発明者らは灯油の品質の判定を一般家庭などにおいて容易に行なう判定法をうるべ

く種々検討した結果、苛性アルカリのアルコール液と有機色素とを灯油可溶性溶剤に溶解せしめてえられる指示薬液を被検灯油中に加えて、有機色素を変色させることによつて灯油の品質の判定を容易に行なうことを見出し、本発明を完成するにいたつた。

すなわち本発明の特徴とするところは、苛性アルカリのアルコール液と有機色素とを溶解する溶剤として灯油可溶性溶剤を用いる点にあるのであつて、かかる灯油可溶性溶剤を指示薬液に用いることにより、酸性物質などを水層に溶出させる必要がなく、指示薬液を加えた被検灯油自体の呈色によつて容易に灯油の品質を判定することができる。

本発明に用いられる灯油可溶性溶剤としては、たとえばエチルアルコール、イソプロピルアルコールまたはローブタノールなどのメチルアルコールを除く常温で液体のアルコール類、さらにアセトンまたはテトラヒドロフランなどの灯油と任意の割合で溶解する溶剤が好ましい。

有機色素としては JIS K 8006 の滴定用指示薬液類の調製方法に記載されている指示薬のうちで前記灯油可溶性溶剤に溶けるものであればいずれも使用しうるが、一般には品質の低下した灯油が中性から弱酸性領域内にあるためにこれら範囲内において変色する1種または2種からなる指示薬で充分にその目的を達成しうる。しかし変色領域の異なる2種以上の指示薬を用いることによつて、酸性からアルカリ性までの広い範囲内で被検灯油の劣化性を調べることもできる。中性から弱酸性領域内において変色する指示薬としては、たとえばプロモクレゾールグリーン、メチルレッド、プロモクレゾールパープル、プロモチモールブルー、ナフトールフタレインまたはニュートラルレッドなどがあげられるが、これら指示薬のうちの1種または2種の指示薬を用いればよい。また酸性からアルカリ性までの広い領域内で調べるばあいには、たとえばメチルレッド、ナフトールフタレイン、プロモチモールブルーおよびチモールフタレインなどを等量ずつ添加した約0.1%エチルアルコ

ール溶液を用いるのが好ましい。このばあい酸性域からアルカリ性域に進むにしたがつて、指示薬液の色は赤→橙み赤→黄→緑黄(中性)→緑→緑黄→青紫→赤紫と変化していく。かかる指示薬の濃度は0.001~0.005w/v%の範囲にあるのが好ましい。

苛性アルカリのアルコール液は、灯油可溶性溶剤に添加した有機色素をアルカリ側に呈色させておくための調整液として用いられる。この目的のために、苛性アルカリのアルコール液にはN/50程度の希薄アルコール溶液を用いて前記有機色素を添加した灯油可溶性溶剤に滴下していき、指示薬液をアルカリ側に調整する。該アルコール溶液に用いられる溶剤としては、たとえばエチルアルコール、プロピルアルコールまたはn-ブタノールなどの苛性アルカリ可溶のアルコール類が用いられる。

このようにして調合された指示薬液をそのまま被検灯油に加えて、その被検灯油自体を変色させてその変色程度から該被検灯油の品質が判定され

る。判定に際してはその変色程度を直接観察するか、またはあらかじめ作成した標準色見本と比較するかによつて行なわれるが、このような変色程度の観察から灯油の品質低下を判定するにあつては、用いられる指示薬の種類、量および溶剤の種類などによつてその変色程度は異なるが、たとえば実施例1においては酸化劣化した灯油によつて青色から青緑、緑、緑黄または黄色に、実施例2においては緑青から緑、黄緑、緑黄または黄色にそれぞれ変色することが示されている。これら変色した灯油は燃焼時に刺激臭が強く、タールも発生しやすいために石油ストーブなどには使用しない方がよいと判断される。

以上述べたごとく、本発明の灯油の品質判定法は被検灯油と指示薬液とを分離させることなく、一液層の状態での変色程度から判定でき、灯油と水の二液層に分離する手間がいらず、かつ水層への酸化物の溶出を完全に行なうための熟練を要しないなどの利点を有すると共に、被検灯油の変色程度から直接または標準色見本との比較によつて

離にても容易に判定でき、操作においても特別な器具や場所を要しないなど、その実用価値は大なるものがある。

なお、本発明の判定法に供しうる灯油としては、酸価が0.01mg以上の酸化劣化した灯油であればいずれも用いうる。

つぎに実施例をあげて本発明の灯油の品質判定法を詳細に説明する。

#### 実施例1

プロモチモールブルー0.1gとメチルレッド0.1gとをあらかじめ無水亜硫酸ソーダで脱水した試薬特級エチルアルコール200mlに溶かした。これにN/50苛性ソーダエチルアルコール溶液40mlを加えて青色の指示薬液を調合した。供試試料として容積1ℓの白色ポリプロピレン容器に入れ、日照時間中太陽光線にそれぞれ異なる期間暴露した灯油4種類を用いて、その品質範囲を試験した。すなわち試験は各供試灯油から1mlずつを各試験管にとり、前記指示薬液1mlをこれに加えた。つぎに各供試灯油の変色程度の観察を行ない、他の化

学分析によつてえられた各供試灯油の諸性質と比較した結果を第1表に示した。

第 1 表

暴露期間 (月)	本発明による 変色程度	供試灯油の諸性質		
		酸 価	吸光度	タール生成量 (mg)
0	青	0.003	0	0
3	青 緑	0.058	0.082	10
6	緑	0.108	0.120	17
9	緑 黄	0.175	0.168	22
12	黄	0.293	0.171	24

各供試灯油の諸性質はつぎのようにして求めた。

## (イ) 酸 価

JIS K 2501 の石油製品の全酸価、強酸価および強アルカリ価試験方法に準拠して求めた。

## (ロ) 吸光度

分光光度計スペクトロニク 20 (株式会社島津製作所製) により 1/2"セルを用いて 380mμ で求めた。

## (ハ) タール生成量

灯油 100ml を流量約 1.4ml/分で 250℃ に加熱したアルミニウム製熱板上に滴下して、生成したタール量 (mg) を求めた。

日照時間中 3 カ月間太陽光線に暴露した灯油 (変色程度は青緑) を芯上下式石油ストーブに使用したところ、約 90 時間で使用不能となつた。また燃焼時は刺激臭強く、頭痛を感じた。したがつて本実施例の指示薬液を用いた判定においては、青緑色に変色した灯油は確実にタールの発生が予想されるので、使用しない方がよいと判断された。同様に 6 カ月、9 カ月および 12 カ月太陽光線に暴露した供試灯油は、それぞれ約 71 時間、50 時間および 36 時間程度でいずれも使用不能となつた。

## 実施例 2

プロモクレゾールグリーン 0.01g とニュートラルレッド 0.01g とをあらかじめ無水亜硫酸ソーダで脱水した試薬特級アセトン 200ml に溶かした。これに 1/50 苛性ソーダエチルアルコール溶液 3ml

を加えて緑青色の指示薬液を調合した。実施例 1 において用いた各供試灯油から 5ml ずつを各試験管にとり、前記指示薬液 5ml をこれに加えた。つぎに各供試灯油の変色程度の観察を行ない、実施例 1 と同様に各供試灯油の諸性質と比較した結果を第 2 表に示した。

第 2 表

暴露期間 (月)	本発明による 変色程度	供試灯油の諸性質		
		酸 価	吸光度	タール生成量 (mg)
0	緑 青	0.003	0	0
3	緑	0.058	0.082	10
6	黄 緑	0.108	0.120	17
9	緑 黄	0.175	0.168	22
12	黄	0.293	0.171	24

代理人 葛野 信一 (ほか1名)